

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-265575
 (43)Date of publication of application : 06.10.1998

(51)Int.Cl. C08G 75/02
 C08J 3/20

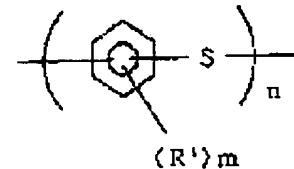
(21)Application number : 09-070952 (71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD
 SEKIYU SANGYO KASSEIKA
 CENTER
 (22)Date of filing : 25.03.1997 (72)Inventor : CHIGA MINORU

(54) PURIFICATION OF POLYARYLENE SULFIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable the purification of the subject resin into the resin having reduced amounts of impurities of an alkali metal halide compound, etc., and useful as a material for electronic or electric instrument parts by treating with a mixture of a specific organic solvent and a specific salt.

SOLUTION: (A) Polyarylene sulfide resin such as a polymer containing a recurring unit of the formula [R1 is a 1-6C alkyl, phenyl, amino, a halogen, etc.; (m) is 0-4; (n) is an average molecular weight and 1.3-30] in an amount of ≥ 70 mol% is treated with a mixture (B) composed of (B1) 100 pts.wt. of an aprotic organic solvent, (B2) 0.005-5 pts.wt. of a salt (preferably, ammonium chloride) formed by reacting a strong acid with a weak base and optionally further (B3) 4-60 pts.wt. of water.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平10-265575

(43)公開日 平成10年(1998)10月6日

(51)Int.Cl.⁶

C 08 G 75/02
C 08 J 3/20

識別記号

CEZ

F I

C 08 G 75/02
C 08 J 3/20

CEZZ

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平9-70952

(22)出願日

平成9年(1997)3月25日

(71)出願人 000183657

出光石油化学株式会社
東京都港区芝五丁目6番1号

(71)出願人 590000455

財団法人石油産業活性化センター
東京都港区虎ノ門四丁目3番9号

(72)発明者 千賀 実

千葉県市原市姉崎海岸1番1号

(74)代理人 弁理士 東平 正道

(54)【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィドの精製方法

(57)【要約】

【課題】 製品PAS樹脂中の不純物、とりわけハログン化アルカリ金属化合物を低減するポリアリーレンスルフィド樹脂の精製方法を提供する。

【解決手段】 ポリアリーレンスルフィド樹脂を、非プロトン性有機溶媒100重量部及び強酸と弱塩基の反応により得られた塩、好ましくは塩化アンモニウム0.005~5重量部、場合によっては、さらに水4~60重量部からなる混合物にて処理することを特徴とするポリアリーレンスルフィドの精製方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアリーレンスルフィド樹脂を、非プロトン性有機溶媒100重量部及び強酸と弱塩基の反応により得られた塩0.005～5重量部からなる混合物にて処理することを特徴とするポリアリーレンスルフィドの精製方法。

【請求項2】 ポリアリーレンスルフィド樹脂を、非プロトン性有機溶媒100重量部、水4～60重量部及び強酸と弱塩基の反応により得られた塩0.005～5重量部からなる混合物にて処理することを特徴とするポリアリーレンスルフィドの精製方法。

【請求項3】 強酸と弱塩基の反応により得られた塩が、塩化アンモニウムであることを特徴とする請求項1又は2記載のポリアリーレンスルフィドの精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はポリアリーレンスルフィドの精製方法に関する。さらに詳しくはポリアリーレンスルフィド中に存在するハロゲン化アルカリ金属化合物等の不純物を効率よく除去することによるポリアリーレンスルフィドの精製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリアリーレンスルフィド（以下、PASということがある）樹脂、中でも特にポリフェニレンスルフィド（以下、PPSということがある）樹脂は、機械的強度、耐熱性等に優れると共に、良好な電気的特性や高い剛性を有するエンジニアリングプラスティックとして知られており、電子・電気機器部品の素材等の各種材料として広く用いられている。

【0003】 これらの樹脂の製造には、従来、N-メチル-2-ピロリドン（以下において、NMPと略称することがある。）等の非プロトン性有機溶媒中でp-ジクロロベンゼン等のジハロゲン化芳香族化合物と硫酸ナトリウム等のナトリウム塩とを反応させるという方法が一般に用いられてきた。しかし、この場合、副生するハロゲン化ナトリウムがNMP等の溶媒に不溶であるから樹脂中に取り込まれてしまい、それを洗浄によって取り除くことは容易でなかった。

【0004】 そこで、ナトリウム塩に代えてリチウム塩を用いて重合を行い、ハロゲン化リチウムを副生させると、ハロゲン化リチウムはNMP等の多くの非プロトン性有機溶媒（重合用溶媒）に可溶であるので、樹脂中のリチウム濃度を比較的容易に低減することが可能となるので、リチウム塩を用いる方法が脚光を浴びてきた。しかしながら、リチウム塩を用いて重合を行った場合にも、副生するハロゲン化リチウム等が不純物として、製品PAS樹脂中に残存するという問題がある。特に、製品PASの分子量増大及び転化率向上による残留モノマー低減の観点から、リチウム塩とイオウ化合物を反応させる際のLi/S比を高く、例えば、2以上に設定する

ことが好ましく行われる傾向にあり、そのため、この過剰のリチウムが製品PAS中に不純物として益々残留しがちになるという問題も招来していた。

【0005】 このように製品PAS樹脂中に残存するハロゲン化リチウム等の不純物を除去するためには、通常NMP等の溶媒での洗浄を行うが、不純物の残存量が多くなるほど洗浄回数を増やすなければならず、プロセス的に不利であり、また多量の溶媒の使用からコストアップの要因にもなっていた。そこで、上記洗浄を行うにあたり、洗浄回数を増やすずに済む、効率的な洗浄方法の開発が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上述の問題に鑑みされたものであり、製品PAS樹脂中の不純物、とりわけハロゲン化アルカリ金属化合物、特にハロゲン化リチウム、さらには塩化リチウムを低減するポリアリーレンスルフィド樹脂の精製方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の方法を用いることにより上記目的を達成しうることを見出した。本発明はかかる知見に基づいてなされたものである。すなわち、本発明は、以下のポリアリーレンスルフィドの精製方法を提供するものである。

（1）ポリアリーレンスルフィド樹脂を、非プロトン性有機溶媒100重量部及び強酸と弱塩基の反応により得られた塩、好ましくは塩化アンモニウム0.005～5重量部からなる混合物にて処理することを特徴とするポリアリーレンスルフィドの精製方法。

（2）ポリアリーレンスルフィド樹脂を、非プロトン性有機溶媒100重量部、水4～60重量部及び強酸と弱塩基の反応により得られた塩、好ましくは塩化アンモニウム0.005～5重量部からなる混合物にて処理することを特徴とするポリアリーレンスルフィドの精製方法。

【0008】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を具体的に説明する。

40 1. ポリアリーレンスルフィド樹脂

本発明において対象とするポリアリーレンスルフィド（PAS）については、特に制限はないが、具体的には、構造式-Ar-S-（ただしArはアリーレン基）で示される繰り返し単位を70モル%以上含有する重合体である。その代表的なものは、下記構造式（I）

【0009】

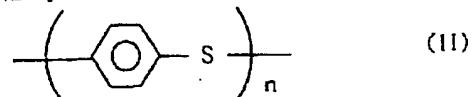
【化1】

過剰な条件の下で得られたものであるので、かかる洗浄だけではハロゲン化リチウム等の不純物を十分に除去し得ない。

【0013】PAS樹脂の好適例としては、例えば下記構造式(II)で示されるポリフェニレンスルフィド(以下、PPSと称することがある。)樹脂を挙げることができる。

【0014】

【化2】



【0010】(式中、R'は炭素数6以下のアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、カルボン酸/金属塩、アミノ基、ニトロ基、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子から選ばれる置換基であり、mは0~4の整数である。また、nは平均重合度を示し1、3~30の範囲である)で示される繰り返し単位を70モル%以上有するポリフェニレンスルフィドである。

【0011】PASは一般にその製造法により実質上線状で分岐、架橋構造を有しない分子構造のものと、分岐や架橋構造を有する構造のものが知られているが本発明においてはその何れのタイプのものについても有効である。PASとしては、繰り返し単位としてパラフェニレンスルフィド単位を70モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上含有するホモポリマーまたはコポリマー(以下PPSと略称)が挙げられる。共重合構成単位としては、例えばメタフェニレンスルフィド単位、オルソフェニレンスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンケトンスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンスルホンスルフィド単位、p, p'-ビフェニレンスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンエーテルスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンメチレンスルフィド単位、p, p'-ジフェニレンクメニルスルフィド単位、ナフチルスルフィド単位などが挙げられる。また、本発明のポリアリーレンスルフィドとしては、前記の実質上線状ポリマーの他に、モノマーの一部分として3個以上の官能基を有するモノマーを少量混合使用して重合した分岐または架橋ポリアリーレンスルフィドや、また、これを前記の線状ポリマーにブレンドした配合ポリマーも対象とすることができる。

【0012】対象とするPAS樹脂は、例えばジハロ芳香族化合物と、硫黄源とを有機極性溶媒中でそれ自体公知の方法により重縮合反応させることにより得られたものを指し、いずれの製造方法によるものでもよい。本発明の効果を一層効率的に奏しうる対象としては、例えば、水酸化リチウムを含有する非プロトン性溶媒中に、液体又は気体状のイオウ化合物を投入させることにより、水酸化リチウムとイオウ化合物を直接反応させ、その反応液中にジハロゲン化芳香族化合物を投入して重縮合させた後、遠心分離や濾過等により分離することにより得られたPASで、水酸化リチウムとイオウ化合物との反応が、Li/S=2以上(モル比)の条件下で行われたものが挙げられる。かかる条件下で得られたPASは、遠心分離や濾過等により重縮合反応溶液から分離した後、有機溶媒や水等で洗浄が行われるが、リチウムが

【0015】2. 非プロトン性有機溶媒、強酸と弱塩基、及び場合によっては、さらに水の反応により得られた塩からなる混合物

①非プロトン性有機溶媒

本発明に用いられる非プロトン性有機溶媒としては、一般に、非プロトン性の極性有機化合物(たとえば、アミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、有機イオウ化合物、環式有機リン化合物等)を、単独溶媒として、または、混合溶媒として、好適に使用することができる。

【0016】これらの非プロトン性の極性有機化合物のうち、前記アミド化合物としては、たとえば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジプロピルアセトアミド、N, N-ジメチル安息香酸アミド等を挙げることができる。また、前記ラクタム化合物としては、たとえば、カプロラクタム、N-メチルカプロラクタム、N-エチルカプロラクタム、N-イソプロピルカプロラクタム、N-イソブチルカプロラクタム、N-ノルマルブチルカプロラクタム、N-シクロヘキシルカプロラクタム等のN-アルキルカプロラクタム類、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N-エチル-2-ピロリドン、N-イソプロピル-2-ピロリドン、N-ノルマルブチル-2-ピロリドン、N-ノルマルブチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N-メチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-3, 5-トリメチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-エチル-2-ピペリドン、N-イソプロピル-2-ピペリドン、N-メチル-6-メチル-2-ピペリドン、N-メチル-3-エチル-2-ピペリドンなどを挙げることができる。

【0017】また、前記尿素化合物としては、たとえば、テトラメチル尿素、N, N'-ジメチルエチレン尿素、N, N'-ジメチルプロピレン尿素などを挙げることができる。さらに、前記有機イオウ化合物としては、

たとえば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、1-メチル-1-オキソスルホラン、1-エチル-1-オキソスルホラン、1-フェニル-1-オキソスルホランなどを、また、前記環式有機リン化合物としては、たとえば、1-メチル-1-オキソホスホラン、1-ノルマルプロピル-1-オキソホスホラン、1-フェニル-1-オキソホスホランなどを挙げることができる。

【0018】これら各種の非プロトン性極性有機化合物は、それぞれ一種単独で、または二種以上を混合して、さらには、本発明の目的に支障のない他の溶媒成分と混合して、前記非プロトン性有機溶媒として使用することができる。前記各種の非プロトン性有機溶媒の中でも、好ましいのはN-アルキルカプロラクタム及びN-アルキルピロリドンであり、特に好ましいのはN-メチル-2-ピロリドンである。

【0019】②水

特に制限はないが、好ましくは蒸留水が用いられる。

③強酸と弱塩基の反応により得られた塩

塩酸や硫酸等、例えば、解離指数 pK_a の値が小さい酸、好ましくは $pK_a \leq 3$ のものと、アンモニア等、例えば、解離指数 pK_b の値が大きい塩基、好ましくは $pK_b \geq 8$ のものの反応により得られた塩、例えば、塩化アンモニウム、塩化ホスホニウム、塩化スルホニウム等が挙げられるが、好適には塩化アンモニウムが挙げられる。これら各種の塩は、それぞれ一種単独で、または二種以上を混合して用いてもよい。

【0020】④混合物における各成分の混合割合

(i) 非プロトン性有機溶媒及び強酸と弱塩基の反応により得られた塩からなる混合物の場合

該混合物は、非プロトン性有機溶媒 100 重量部に対し、強酸と弱塩基の反応により得られた塩 0.005～5 重量部からなる。強酸と弱塩基の反応により得られた塩の量が 0.005 重量部未満の場合、製品 PAS 中に残存するハロゲン化リチウム等の不純物を効率よく除去できない。また、5 重量部を超える場合は、過剰の強酸と弱塩基の反応により得られた塩が製品 PAS 中に残留してしまうことになると同時に、それ以上強酸と弱塩基の反応により得られた塩を添加する効果の向上は望めず、コスト的に不利になる。

(ii) 非プロトン性有機溶媒、水及び強酸と弱塩基の反応により得られた塩からなる混合物の場合

該混合物は、非プロトン性有機溶媒 100 重量部、水 4～60 重量部及び強酸と弱塩基の反応により得られた塩 0.005～5 重量部からなる。水の量が 4 重量部未満の場合、処理効率を向上させるために加熱した場合、ポリマー層と洗浄層の 2 層に分離せずに均一層になることがあり、洗浄効率が著しく低下する。60 重量部を超える場合、系内を高圧にしなければならず、プロセス的に不利なものになる。

3. 上記混合物による PAS 樹脂の処理

上記混合物による PAS 樹脂の処理方法については特に問わず、洗浄等の通常用いられる方法で行えばよい。ポリアリーレンスルフィド樹脂を、前記混合物にて、100～350℃にて繰り返し洗浄することが好ましく行われるが、処理効率を向上させるためには、ある程度高温で処理するのが望ましい。ただし、非プロトン性有機溶媒及び強酸と弱塩基の反応により得られた塩からなる混合物を用いる場合、即ち、水を添加しない場合は、高温にするとポリマーは溶媒等に溶融して単一層になり、冷却してもケーキ状になるため、濾過等を行っても不純物を含有している液体部分を十分に分離できず、製品 PAS 中に不純物が残存してしまうことになることから、ポリマーが溶媒等に溶融しない温度、具体的には、220℃以下の温度で処理することが好ましく行われる。非プロトン性有機溶媒、水及び強酸と弱塩基の反応により得られた塩からなる混合物を用いる場合には、好ましくは 230～280℃の加温下、繰り返し洗浄することが好ましく行われる。繰り返す回数は残留しているリチウム量に応じて適宜選べばよい。

【0021】以下に、実施例によってさらに具体的に説明する。

【製造例】

【ポリアリーレンスルフィド樹脂の製造】攪拌翼のついた攪拌機付きステンレス製 10 リットルオートクレーブに N-メチル-2-ピロリドン 3326.4 g (33.6 mol) 及び水酸化リチウム 287.4 g (1.2 mol) を仕込み、130℃に昇温した。昇温後、液中に硫化水素を 3 リットル/分で 2 時間吹き込み、水硫化リチウムを合成した。

【0022】引き続いて、この反応を窒素気流下 (200 ml/分) 昇温し、反応した硫化水素の一部を脱硫化水素した。昇温するにつれて、硫化リチウム合成に伴い副生する水が蒸発を開始した。この副生水をコンデンサーにより凝縮し系外に抜き出した。水を系外に留去すると共に、反応液の温度は上昇するが、180℃に達した時点で昇温を停止し、一定温度に保持した。保持時間 2 時間で硫化リチウム合成を終了した。反応後には硫化リチウムは固体として溶媒中に析出していた。

【0023】このスラリー液を攪拌しながら採取し、存在する硫化リチウム濃度を以下の方法で測定した。イオウ濃度はヨードメトリー法により、またリチウム濃度はイオンクロマトグラムにより分析した。分析結果は、 $S/L_i = 0.498$ (mol/mol) であった。引き続きこのオートクレーブに、パラジクロロベンゼン (PCB) 882.0 (6 mol) 及び水酸化リチウム 34.5 g (1.5 mol) を仕込み、220℃まで昇温し、2 時間予備重合を行った。重合終了後、反応物を 100℃以下まで冷却し、オートクレーブより取り出した。ポリマーは、顆粒状で 60 メッシュの篩を用いて反応物から分

離した。得られた反応液が付着したポリマー（粗ポリマーA）を用いて、以下の洗浄実験を実施した。

【実施例1】1リットルのオートクレーブに粗ポリマーA 100 g, NMP 250 g及び塩化アンモニウム 2.5 gを入れ、攪拌条件下にて150°Cで1時間洗浄した。冷却後、60メッシュの篩でポリマーを分離した。このポリマーを「ポリマーB 1」とした。このポリマーB 1を約1 g採取し、減圧下200°Cにて一昼夜乾燥した*

*後、マッフル炉にて600°Cで10時間焼成灰化し、原子吸光法により残留リチウム量を分析した。

【0024】次に、ポリマーB 1を上記と同様の操作にて洗浄、分離し、「ポリマーB 2」を得た。以下、繰り返し同様に洗浄操作を行い、「ポリマーB 3」、「ポリマーB 4」を得た。各々の残留リチウム量を表1に示す。

【0025】

【表1】

第1表

	ポリマー中のリチウム量 (ppm)			
	1回洗浄	2回洗浄	3回洗浄	4回洗浄
実施例1	(ポリマーB1) 3000	(ポリマーB2) 500	(ポリマーB3) 80	(ポリマーB4) 10
比較例1	(ポリマーC1) 4000	(ポリマーC2) 2500	(ポリマーC3) 2300	(ポリマーC4) 2300
実施例2	(ポリマーD1) 2200	(ポリマーD2) 300	(ポリマーD3) 50	(ポリマーD4) 7
比較例2	(ポリマーE1) 3500	(ポリマーE2) 2200	(ポリマーE3) 1800	(ポリマーE4) 1500

【0026】【比較例1】実施例1において、NMP 250 g及び塩化アンモニウム 2.5 gのかわりに、NMP 250 gのみを用いた以外は、実施例1と同様に行い、「ポリマーC 1」、「ポリマーC 2」、「ポリマーC 3」、「ポリマーC 4」を得た。各々の残留リチウム量を表1に示す。

【実施例2】実施例1において、NMP 250 g及び塩化アンモニウム 2.5 gのかわりに、NMP 250 g, 水 30 g及び塩化アンモニウム 2.5 gを用い、さらに攪拌条件下にて260°Cで1時間洗浄した以外は、実施例1と同様に行い、「ポリマーD 1」、「ポリマーD 2」、「ポリマーD 3」、「ポリマーD 4」を得た。

【0027】各々の残留リチウム量を表1に示す。

【比較例2】実施例2において、NMP 250 g, 水 30 g及び塩化アンモニウム 2.5 gのかわりに、NMP 250 g及び水 30 gを用いた以外は、実施例2と同様に行い、「ポリマーE 1」、「ポリマーE 2」、「ポリマーE 3」、「ポリマーE 4」を得た。

【0028】各々の残留リチウム量を表1に示す。

【0029】

【発明の効果】以上説明したように本発明によって、高分子量でしかも転化率の高いポリアリーレンスルフィド樹脂を製造するにおいて、簡易な手段によって製品PAS樹脂中の不純物、とりわけハロゲン化アルカリ金属化合物等の不純物を効率よく低減することができる。